

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



POWERED BY **Dialog**

7

**High temp. solid electrolyte fuel cell - has electrode contact layer of iron, nickel or cobalt****Patent Assignee: SIEMENS AG****Inventors: JANSING T; TURWITT M****Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 4227603	C1	19940511	DE 4227603	A	19920820	199417	B

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 4227603 A ( 19920820)**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 4227603	C1		4	H01M-004/36	

**Abstract:**

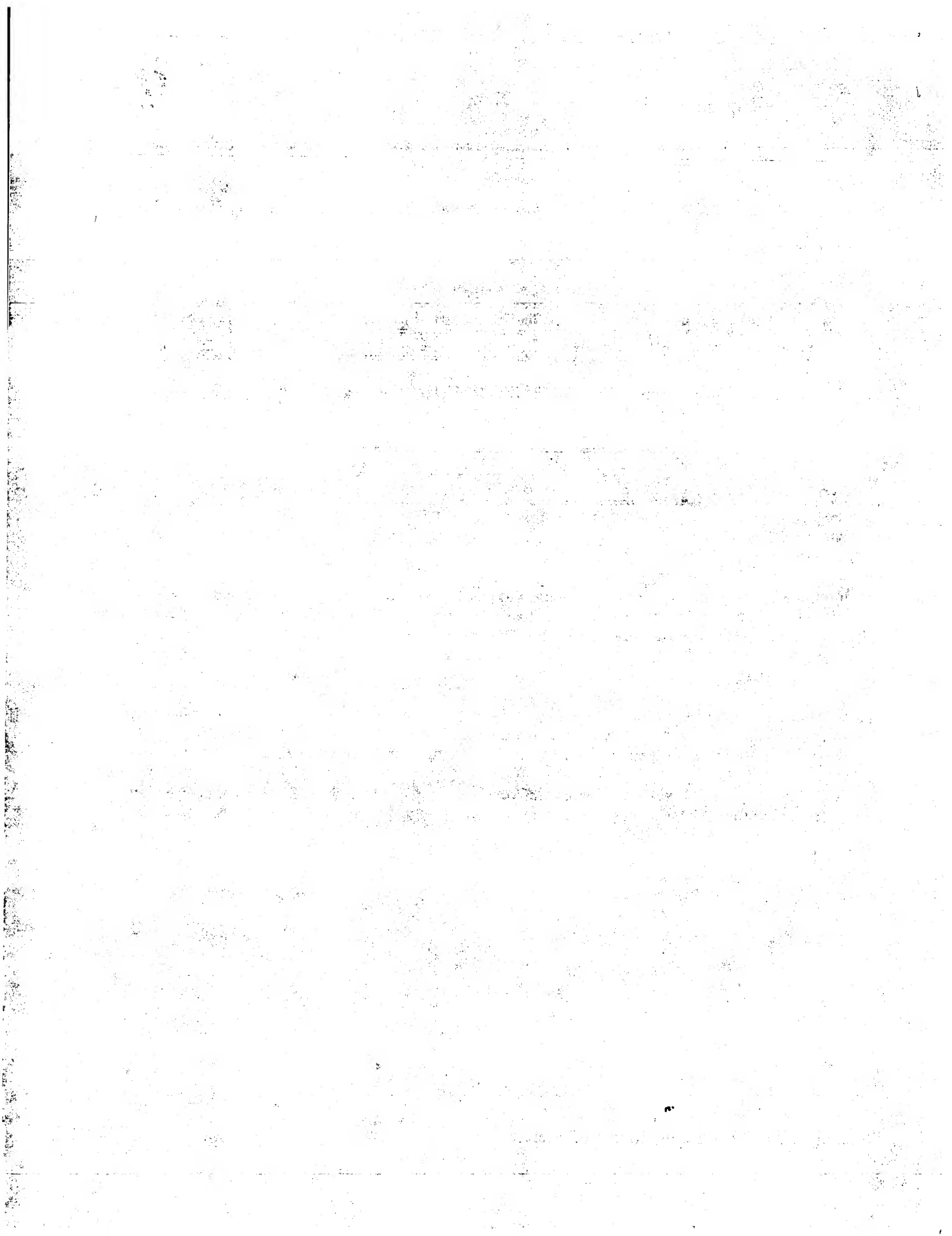
DE 4227603 C

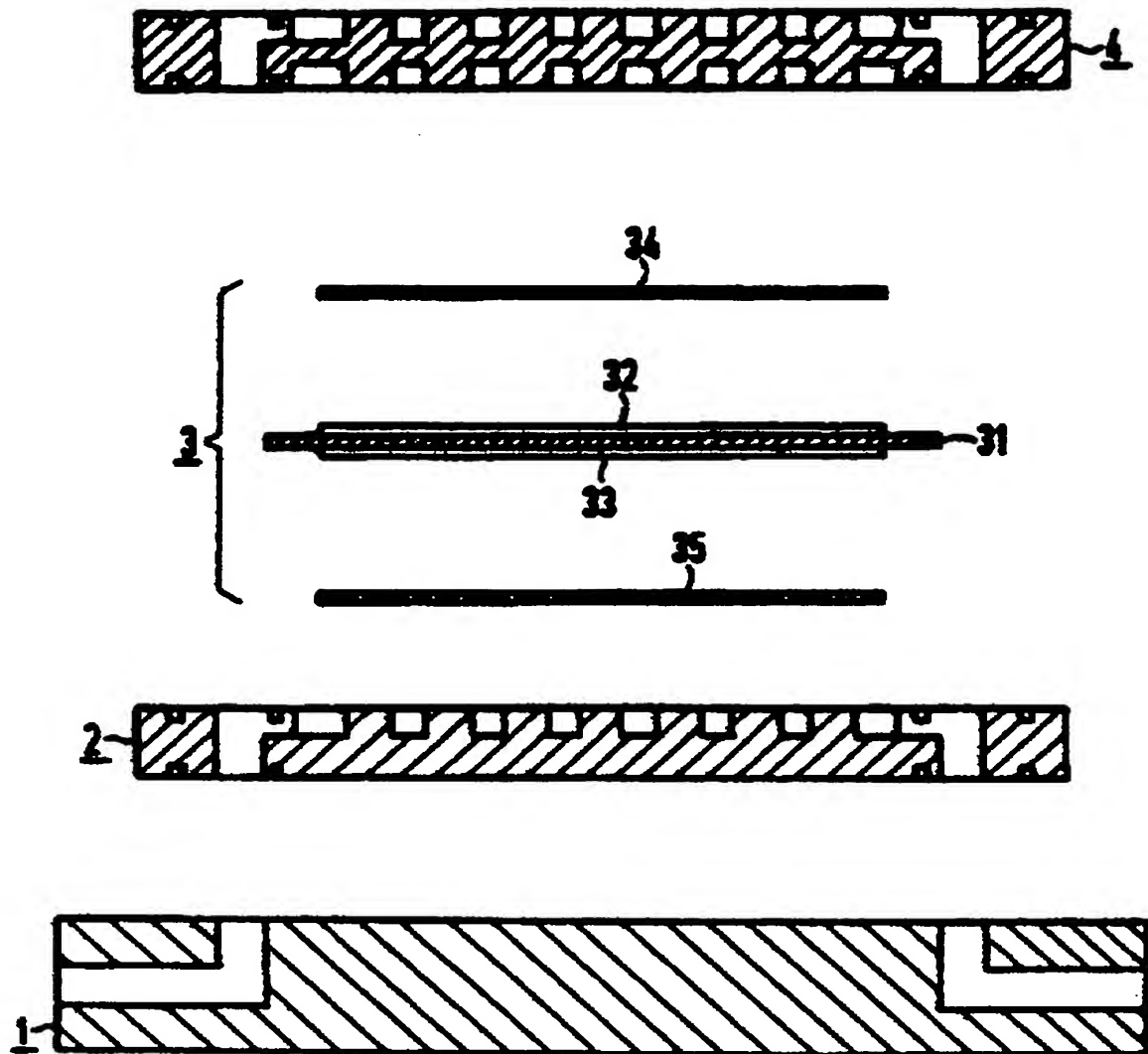
In a high temp. fuel cell with an oxygen ion-conductive ceramic electrolyte (31) provided on both sides with electrodes (32, 33) which are connectable to other parts (2, 4) of an electrical circuit, the novelty is that at least one of the electrodes (32, 33) has a porous contact layer (34, 35) on its side facing away from the electrolyte (31), the layer having the compsn. 0-15% Al, 0-15% W, Mo and/or Nb, 0-5% Y, Ti and/or Ce 0-3% Si, Mn and/or C, 15-25% Cr, balance Ni, Fe and/or Co and impurities.

The contact layer (34, 35) is produced by (i) applying onto the electrode surface a powder which has individual particles of the above compsn. and which has a particle size of at least 1.5 (pref. 10) times the mean pore diameter of the electrode (32, 33); and (ii) firing in a controlled oxygen-contg. atmos.

**ADVANTAGE** - The contact layer is relatively inexpensive and allows faultless contacting at high temp. and in the presence of aggressive media.

Dwg.1/1





Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9856728





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 42 27 603 C 1

⑤① Int. Cl. 5:  
H 01 M 4/36  
H 01 M 8/12  
C 23 C 24/08

②① Aktenzeichen: P 42 27 603.9-45  
②② Anmeldetag: 20. 8. 92  
④③ Offenlegungstag: —  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 11. 5. 94

DE 42 27 603 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Siemens AG, 80333 München, DE

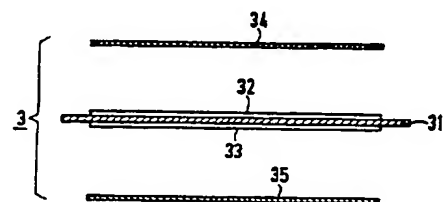
⑦② Erfinder:  
Turwitt, Martin, Dr.rer.nat., 5060 Bergisch Gladbach,  
DE; Jansing, Thomas, Dipl.-Min., 5060 Bergisch  
Gladbach, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 40 33 708 A1  
EP 04 24 813 A1

⑤④ Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit verbesserter Kontaktierung der Elektroden und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑤⑦ Zur Kontaktierung der weiterführenden Teile (2, 4) eines elektrischen Kreises mit der Kathode (32) bzw. der Anode (33) einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle wird vorgeschlagen, auf den freien Oberflächen derselben je eine dünne, poröse Schicht (34, 35) aus einem Edelstahl, z. B. dem Werkstoff 1.4882, einzubrennen, und zwar in kontrollierter Atmosphäre so, daß die auf der Oberfläche dieses Metalls unvermeidlicherweise entstehende Oxidschicht und damit der Übergangswiderstand minimiert wird. Eine solche Schicht ist wesentlich billiger als die bislang zu diesem Zweck verwendeten Platinschichten und beständig gegen Brenngas, z. B. Wasserstoff, und ein Sauerstoff lieferndes zweites Reaktionsgas, z. B. Luft.



DE 42 27 603 C 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Sauerstoffionen leitenden Keramik als Elektrolyten, die beidseitig mit Elektroden versehen ist, die mit weiteren Teilen eines elektrischen Kreises verbindbar sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Zelle.

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen der beschriebenen Art werden zwei jeweils mit Sauerstoff bzw. einem Brenngas (z. B. Wasserstoff) beaufschlagte Kammern durch einen als Trennwand fungierenden Festelektrolyten (z. B. aus stabilisiertem Zirkonoxid) voneinander getrennt. Durch Hindurchtritt der Sauerstoffionen durch den Elektrolyten baut sich zwischen den in Kontakt dazu stehenden Elektroden ein elektrisches Potential auf, das abgegriffen und in einem elektrischen Kreis als Spannungsquelle nutzbar gemacht werden kann. Dabei besteht die Anode (auf der Brennstoffseite) vorzugsweise aus einem Nickel/Zirkonoxid-Cermet, das unter den reduzierenden Bedingungen bei etwa 1000°C metallisch leitend vorliegt, während als Kathode (auf der Sauerstoffseite) vorzugsweise Lanthanperovskit verwendet wird. Schwierigkeiten bereitet die Kontaktierung dieser Elektroden mit den weiterführenden Teilen des Stromkreises, z. B. mit Stromabnahmeschienen, da im allgemeinen bei den hohen Betriebstemperaturen von ca. 1000°C keine stoffschlüssige Verbindung zwischen den Teilen möglich ist, diese vielmehr unter Druck aufeinandergepreßt werden.

Als geeignete Kontaktschicht hat sich eine solche aus Platin erwiesen, die jedoch für die Anwendung in großtechnischem Maßstab zu teuer ist.

In der EP 0 424 813 A1 ist eine Brennstoffzelle mit wenigstens einer porösen Anode und einer porösen Kathode, welche durch einen gasdichten sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten voneinander getrennt sind, beschrieben. Die Anode und die Kathode bestehen dabei aus einer intermetallischen Verbindung, beispielsweise aus einem Silizid, einem Disilizid oder einem Aluminid. Da sich in der intermetallischen Verbindung nichtleitende Oxide ausbilden können, wird der intermetallischen Verbindung ein Edelmetall, wie beispielsweise Platin, Silber oder Palladium zugesetzt. Das Edelmetall kann dabei in Form einer dünnen Schicht auf die Oberfläche der Kathode bzw. der Anode aufgebracht werden.

Die DE 40 33 708 A1 behandelt ein Bauelement zur Stromübertragung zwischen benachbarten flachen Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wobei das Bauelement die Sauerstoffelektrode der einen Brennstoffzelle mit der Brennstoffelektrode der nächstfolgenden Brennstoffzelle elektrisch verbindet und den Zwischenraum zwischen den Elektroden mit einer elektrisch leitenden Trennwand gasdicht unterteilt. Das Bauelement ist ein einziges, mehrfach gefaltetes monolithisches Blechteil. Das Blechteil besteht beispielsweise aus einer dispersionsgehärteten, weitgehend Al, Si und Ti-freien hochchromhaltigen Nickel- oder Eisenbasislegierung. Als Dispersoid sind  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder TiC angegeben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Oberflächen der Elektroden mit einer weniger aufwendigen Kontaktschicht zu versehen, die auch im Einsatz bei hohen Temperaturen und in Gegenwart aggressiver Medien eine einwandfreie Kontaktierung ermöglicht.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt dadurch, daß mindestens eine der Elektroden auf mindestens einer ihrer

vom Elektrolyten abgewandten Seiten mit einer porösen Kontaktschicht versehen ist, die folgende Zusammensetzung aufweist:

- 5 a) 0—15% Aluminium
- b) 0—15% Wolfram, Molybdän und/oder Niob
- c) 0—5% Yttrium, Titan und/oder Cer
- d) 0—3% Silicium, Mangan und/oder Kohlenstoff
- e) 15—25% Chrom
- 10 f) Rest neben herstellungsbedingten Verunreinigungen Nickel und/oder Eisen und/oder Kobalt

Die Anmelderin hat in der nicht vorveröffentlichten DE 41 11 711 C1 ein Metallisierungspulver vorgeschlagen, das neben den genannten Komponenten auch weitere, glasbildende Komponenten enthält. Eine so hergestellte Metallisierung dient in erster Linie dazu, eine Lötverbindung zwischen metallischen und keramischen Komponenten zu ermöglichen, d. h. eine stoffschlüssige Verbindung, wie sie im vorliegenden Falle nicht beabsichtigt ist. Ferner ist davon auszugehen, daß die glasbildende Komponente die Bildung einer geschlossenen Metallisierungsoberfläche auf dem Werkstück unterstützt. Eine solche ist jedoch im vorliegenden Fall nicht brauchbar, da die Porosität sowohl der Kontaktschicht als auch der Elektroden eben erst das Wandern der Sauerstoffionen durch den Elektrolyten ermöglicht.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung einer derartigen Kontaktschicht besteht darin, daß ein Pulver, dessen einzelne Körner je für sich die genannte Zusammensetzung aufweisen, in kontrollierter sauerstoffhaltiger Atmosphäre auf der Oberfläche der Elektrode eingebrannt wird. Ein solches Pulver, das durch Zerkleinern von als Strukturwerkstoffen bekannten Stählen, z. B. Nr. 1.4882, gewonnen werden kann, unterscheidet sich grundlegend von früher, z. B. in der DE 39 24 591 A1 vorgeschlagenen Zusammensetzungen, bei denen je für sich in homogener, pulverförmiger Konsistenz vorliegende Metalle miteinander vermischt werden. In kontrollierter Atmosphäre kann das unvermeidliche Wachstum von Oxidschichten auf der Edelstahlschicht so gesteuert werden, daß der dadurch hervorgerufene Übergangswiderstand klein, und zwar unterhalb von 10 Ohm bleibt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung weist das verwendete Metallisierungspulver eine Korngröße auf, die mindestens das anderthalbfache, vorzugsweise jedoch das zehnfache des mittleren Porendurchmessers der Elektrode beträgt. Auf diese Weise wird verhindert, daß durch die Metallisierung die für die Funktion der Brennstoffzelle unentbehrlichen Poren in den Elektroden verstopft werden.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt, und zwar zeigt diese die Bestandteile einer Brennstoffzelle der genannten Art in auseinandergezogener Darstellung.

Ein Brennstoffzellenstapel besteht zunächst aus einer Grundplatte 1. Hierauf folgt eine bipolare Platte 2 in einseitiger Ausführung; eine folgende, jetzt zweiseitig ausgeführte bipolare Platte 4 begrenzt zusammen mit der bipolaren Platte 2 eine Brennstoffzelle, die aus zwei Kammern besteht, die durch eine Trennwand 3 voneinander getrennt werden. Diese besteht ihrerseits aus einer Platte 31 aus mit z. B. Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid, das für Sauerstoffionen leitend ist, d. h. als Elektrolyt fungiert. Die Platte 31 ist auf ihrer einen Seite mit einer Kathode 32 versehen, z. B. aus einem Lanthanperovskit, und auf ihrer anderen Seite mit einer Anode



© EPODOC / EPO

PN - DE4227603 C 19940511  
PD - 1994-05-11  
PR - DE19924227603 19920820  
OPD - 1992-08-20  
TI - High temp. solid electrolyte fuel cell - has electrode contact layer of iron@, nickel@ or cobalt@  
AB - In a high temp. fuel cell with an oxygen ion-conductive ceramic electrolyte (31) provided on both sides with electrodes (32, 33) which are connectable to other parts (2, 4) of an electrical circuit, the novelty is that at least one of the electrodes (32, 33) has a porous contact layer (34, 35) on its side facing away from the electrolyte (31), the layer having the compsn. 0-15% Al, 0-15% W, Mo and/or Nb, 0-5% Y, Ti and/or Ce 0-3% Si, Mn and/or C, 15-25% Cr, balance Ni, Fe and/or Co and impurities.  
- The contact layer (34, 35) is produced by (i) applying onto the electrode surface a powder which has individual particles of the above compsn. and which has a particle size of at least 1.5 (pref. 10) times the mean pore diameter of the electrode (32, 33); and (ii) firing in a controlled oxygen-contg. atmos.  
- ADVANTAGE - The contact layer is relatively inexpensive and allows faultless contacting at high temp. and in the presence of aggressive media.  
IN - TURWITT MARTIN DR RER NAT (DE); JANSING THOMAS (DE)  
PA - SIEMENS AG (DE)  
ICO - T01M8/02C2A2 ; T01M8/02C2A2F ; T01M8/12Y  
EC - C23C8/02 ; C23C24/08D ; H01M8/02C2A  
IC - H01M4/36 ; H01M8/12 ; C23C24/08  
CT - \*\*\*\*\* Citations of A -Document: \*\*\*\*\*  
- DE4033708 A1 [ ]; EP0424813 A1 [ ]

© WPI / DERWENT

TI - High temp. solid electrolyte fuel cell - has electrode contact layer of iron@, nickel@ or cobalt@  
PR - DE19924227603 19920820  
PN - DE4227603 C1 19940511 DW199417 H01M4/36 004pp  
PA - (SIEI) SIEMENS AG  
IC - C23C24/08 ; H01M4/36 ; H01M8/12  
IN - JANSING T; TURWITT M  
AB - DE4227603 In a high temp. fuel cell with an oxygen ion-conductive



ceramic electrolyte (31) provided on both sides with electrodes (32, 33) which are connectable to other parts (2, 4) of an electrical circuit, the novelty is that at least one of the electrodes (32, 33) has a porous contact layer (34, 35) on its side facing away from the electrolyte (31), the layer having the compsn. 0-15% Al, 0-15% W, Mo and/or Nb, 0-5% Y, Ti and/or Ce 0-3% Si, Mn and/or C, 15-25% Cr, balance Ni, Fe and/or Co and impurities.

- The contact layer (34, 35) is produced by (i) applying onto the electrode surface a powder which has individual particles of the above compsn. and which has a particle size of at least 1.5 (pref. 10) times the mean pore diameter of the electrode (32, 33); and (ii) firing in a controlled oxygen-contg. atmos.
- ADVANTAGE - The contact layer is relatively inexpensive and allows faultless contacting at high temp. and in the presence of aggressive media.
- (Dwg.1/1)

OPD - 1992-08-20

AN - 1994-136584 [17]



33, z. B. aus einem Nickeloxid-Zirkonoxid-Cermet. Sowohl Kathode 32 wie auch Anode 33 sind porös, um den Durchtritt des Sauerstoffs zum Elektrolyten 31 zu ermöglichen. Der Herstellung des elektrischen Kontakts zu den bipolaren Platten 2, 4, an denen schließlich mittels hier nicht gezeigter Leitungen die erzeugte Spannung abgenommen wird, dient je eine auf die Elektroden 32, 33 durch Einbrennen aufgebrachte ebenfalls poröse Kontaktschicht 34, 35 aus einem ursprünglich in Pulverform vorliegenden Edelmateriale. Die Schicht ist hier davon getrennt und übertrieben dick dargestellt; sie weist in der Praxis nur eine Dicke von 30–100 µm auf. Eine fast beliebig oft zu wiederholende Abfolge aus bipolarer Platte 2 bzw. 4 und Trennwand 3 bildet schließlich einen Stapel, der für sich handhabbar das Grundelement einer Anlage zur Erzeugung elektrischer Energie bildet.

#### Patentansprüche

1. Hochtemperaturbrennstoffzelle mit einer Sauerstoffionen leitenden Keramik als Elektrolyten (31), die beidseitig mit Elektroden (32, 33) versehen ist, die mit weiteren Teilen (2, 4) eines elektrischen Kreises verbindbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Elektroden (32, 33) auf mindestens einer ihrer vom Elektrolyten (31) abgewandten Seiten mit einer porösen Kontaktschicht (34, 35) versehen ist, die folgende Zusammensetzung aufweist:

- a) 0–15% Aluminium
- b) 0–15% Wolfram, Molybdän und/oder Niob
- c) 0–5% Yttrium, Titan und/oder Cer
- d) 0–3% Silicium, Mangan und/oder Kohlenstoff
- e) 15–25% Chrom
- f) Rest neben herstellungsbedingten Verunreinigungen Nickel und/oder Eisen und/oder Kobalt

2. Verfahren zur Herstellung der Kontaktschicht (34, 35) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulver, dessen einzelne Körner je für sich die genannte Zusammensetzung aufweisen, auf der Oberfläche der Elektrode (32, 33) in kontrollierter sauerstoffhaltiger Atmosphäre eingebrannt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulver mit einer Korngröße, die mindestens das anderthalbfache, vorzugsweise jedoch das zehnfache, des mittleren Porendurchmessers der Elektrode (32, 33) beträgt, eingesetzt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

